PAT-NO:

JP360064326A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60064326 A

TITLE:

ALL SOLID-STATE ELECTROCHROMIC ELEMENT

PUBN-DATE:

April 12, 1985

INVENTOR - INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KIHARA, YASUNORI

SAKAMOTO, MASANORI

NAKAJIMA, YUKO

MIYAMURA, MASATAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOSHIBA CORP N/A

APPL-NO: JP58172108

APPL-DATE: September 20, 1983

INT-CL (IPC): G02F001/17 , G09F009/00

US-CL-CURRENT: 359/270

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable low working voltage, high-speed responsiveness, bright color display, etc. by forming a solid-state electrolyte-layer of dielectric made of a highly hydrated amorphous metal oxide selected from Ta2O5, Nb2O5, HfO2, etc.

CONSTITUTION: The first transparent electrode 2 is formed by vapor depositing In203, or the like on a transparent base 1 of glass or the like in vacuum, and an electrochromic layer 3 by vapor depositing WO3 or the like in vacuum on its surface. Then, a solid-state electrolyte layer 4 is formed on this layer 3 by irradiating electron beams on metal oxide, such as Y2O3, YOOH, Nb2O5, H£2O3, or Ta2O5, at a electron acceleration voltage of ≥4kv and a current density of

3/29/05, EAST Version: 2.0.1.4

≥1.0A/m2 in an water vapor atmosphere. Further, the second transparent electrode layer 5 is formed on the layer 4 by vapor deposition to obtain a solid state electrochromic element.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

四公開特許公報(A)

昭60-64326

@Int_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和60年(1985) 4月12日

G 02 F 1/17 G 09 F 9/00 102

7267-2H Q-6731-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

匈発明の名称 全固体電気発色素子

②特 願 昭58-172108

②出 願 昭58(1983)9月20日

					eam N	д н	-DO(1902) 9 /J ZUD	
⑫発	明	者	木	原	泰	周	川崎市幸区小向東芝町1番地 研究所内	東京芝浦電気株式会社総合
 ②発	明	者	坂	本	Æ	典	川崎市幸区小向東芝町1番地 研究所内	東京芝浦電気株式会社総合
⑫発	明	者	中	嶋	祐	子	川崎市幸区小向東芝町1番地 研究所内	東京芝浦電気株式会社総合
⑦発	明	者	宮	村	雅	隆	川崎市幸区小向東芝町1番地 研究所内	東京芝浦電気株式会社総合
⑦出	顖	人	株式	、 会	社 東	芝	川崎市幸区堀川町72番地	

四田 関 人 株式会社東芝 図代 理 人 弁理士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

全固体宽気発色案子

- 2. 特許請求の範囲
 - 1 第1の透明電極と、避移金属酸化物から成る電気発色層と、誘電体から成る固体電解で 層と、第2透明電極とがこの順序で密着して 積層された全固体電気発色菓子において固体電解層の誘電体が五酸化タンタル、五酸化 ニオブ、二酸化ハフニウム、三二酸化 リウム、二酸化ジルコニウムがら過ばれる 計算金属酸化物の高水和物であることを特数 とする全固体電気発色素子。
 - 2 電気発色層の遷移金属酸化物がWO。から成る特許財政の範囲第1項記載の全固体電気発色素子。
- 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明はエレクトロクロミー現象を利用した 全固体電気発色架子に関し、更に詳しくは、低 い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および高いコントラスト(電気発色性)を有する改善された全固体電気発色素子に関する。

〔発明の技術的背景〕

電気発色衆子は良好な視認性、電源を断つても表示内容が残るメモリー効果などの利点を有する新しい表示衆子として注目されている。

この電気発色素子は電気発色層と電解質層とが一対の透明電極に挟持された構造を有する。 このうち、電解質層が液体である場合を固液型電気発色素子といい、固体である場合を全固体電気発色素子と称する。

このうち、全固体電気発色素子は固液型電気発色素子に比べて、液体の漏洩の成れがなく、製造・取扱・保守が容易であるという長所を有している。この全固体電気発色素子の概略的構造の一例を図に示す。

この図から明らかな通り、全固体電気発色器子は、場合によつて設けられる透光性基板1、第1の透明電極2、WO.等の遷移金属酸化物か

ら成る発色層 3、眩発色層 3 に隔イオンを供給 する固体電解質層 4、透明電極 2 の対極となる 第 2 の透明電極 5 がこの順に密着されて積層された簡単な構造を有する。

この案子において、透明電極1および5間に作動電圧以上の電圧(通常2~4 V)が印加されると、電解質層4から隣接する発色層3に陽イオンが供給され、該発色層3は陽イオンを受容して発色する。

この発色性能は陽イオン供給体の固体関解質 の性質に依存するところが少なくない。

固体電解質としては、二酸化ジルコニウムおよび五酸化タンタルの吸湿物または水和物(Journal of Electronic Materials, 8,301(1979))、三二酸化クロムの吸湿物または水和物(Japanese Journal of Applied Physics, 16,2065(1977))、二フツ化マグネシウムの吸湿物または水和物(Japanese Journal of Applied Physics,21,128(1982))、およびニフツ化カルシウムの吸湿物または水和物(

(3)

印加電圧を2 V程度にする必要があり、応答速度は、この電圧を印加した後、電気発色案子の光学機度(OD)の増加(△OD)が 0.3 とたるまでの時間が 0.5 秒以内であることが好ましい。しかし、従来の誘電体水和物を用いる電気発色・第子のその応答時間は到底、 0.5 秒に達するものでなかつた。

また、この時の、コントラストは、これを式
T。- T/T。×100(%)(式中、T。は一定強度の
光の発色時の透過率を、Tは消色時の透過率を
表わす。)で表わした場合、30%以上である
ことが望ましい。しかしながら、従来の誘電体
水和物を用いる電気発色素子のコントラストは
低く、実用に供し得るものでなかつた。

このような酵電体水和物から成る従来の固体電解質の欠点は、固体電解質層内のプロトン健康が低く、しかも、OH基が互に弧立していているため、通常の印加電圧によつて生ずる層内の電界強度(10⁴~10⁵ Vcm⁻¹)下では、プロトンジャンプ効果に基づくプロトンの単位時間

Applied Physics Letters, 28, 228 (1976)) などの変性誘電体が使れていることが知られている。

これら誘電体が陽イオン源となるには、水和もしくは吸湿していなければならない。これらの誘電体において発色層の発色にかかわる陽イオンは水溶液を電解質とした固液型発色素子の場合と同じくプロトン(I[†]) たからである。プロトンが供給されて発色層は発色する。

〔背景技術の問題点〕

Y₂O₂, Z₇O₂, Ta₂O₃ 等の水和物を固体電解質として用いた従来の電気発色素子は、発色が不鲜明であり、応答速度が遅いという欠点があった。

この欠点は、印加電圧を高くすることによつて、ある程度改善することが出来る。しかしながら、印加電圧を高くすると、電気発色素子の寿命が著く短くなつてしまうという新たな問題が起る。

即ち、電気発色素子を実用化するためには、

(4)

内の移動量が少なく、発色に充分な量のプロトンが発色層に迅速に供給されないことに起因する。

しかしながら、今日まで、この種の固体電解 質層内のプロトン機度、OH基機度を増大せし める有効な方法およびこれらの適切な機度範囲 が知られていなかつたため、前配問題を解決す ることが出来なかつた。

〔発明の目的〕

本発明は、誘電体水和物の水和度を高める方法および適正な水和度範囲を見い出し、以つて、これら誘電体水和物を固体電解質とする、低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および高いコントラストを示す電気発色素子を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

本発明者らは、上記目的を選成すべく、鋭意研究を重ねた結果、固体電解質層を得る方法として電子ビーム蒸滑法を適用すると、高度に水和した非晶質誘電体が得られること、および、

この方法によつて得られる特定の水和度の非晶質問電体を固体電解質層に用いた電気発色累子は低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色炭示および高いコントラストを有することを見い出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の全固体電気発色素子は第1の透明電極と、選移金属酸化物から成る電気発色の過程を表現してで、第2の過程を表する。 本の間には、第2のので、一般を表現でで、一般では、一般では、一般では、一般である。 本のである。

本発明において、第1および第2の透明電極は、プロトン移動に必要な電界を生じさせる手段であると共に、表示板の役割をなす必須構成要素である。

用いる透明電極の材質としては、透光性導電 体であるならばいかなるものであつてもよく、

(7)

盤的)酸化物である。酸化物が結晶質であり、 化学量論的化合物である場合には、高い水和度 のものが得られない。

誘電体の水和度は電気発色素子の作動電圧、 応答速度、色表示の鮮明性、コントラスト特性 に大きな影響を与える因子である。

誘電体の好ましい水和度は、誘電体の種類によって異なる。水和度をxと表わした場合、それぞれの誘電体の適正な水和度は次表のようになる。

第 1 要

誘電体の種類	xの適正範囲		
五酸化タンタル	Ta205 · x H2O	$1.2 \leq x \leq 4.0$	
五酸化ニオブ	$Np^{5}O^{2} \cdot xH^{5}O$	1. 2 ≤ x ≤ 3. 8	
三二酸化イツトリウム	$Y_2O_2 \cdot xH_2O$	$0.9 \le x \le 2.5$	
二酸化ハフニウム	$HfO_2 \cdot xH_2O$	$0.8 \leq x \leq 1.4$	
二酸化ジルコニウム	$Z r O_z \cdot x H_z O$	$0.7 \le x \le 1.5$	

(*) 酸化物の化学式は便宜上、化学量論的な式で 示した。) 例えば、IngOo, SnOo またはこれらの混合物またはこれらに CdO 等を添加したものが挙げられる。

電気発色層は、プロトンを受容することによって発色する層であり、この層は避移金属酸化物からなる。

用いる選移金属酸化物としては、例えば、公知のV₂O₃,WO₂,WO₃,MoO₃,MoO₄,TiO,TiO₂,CrO,Cr₂O₃,MnO,MnO₄,MnO₄,FeO,Fe₂O₃,NiO,CoO,CoO₃,OsO,Ir₂O₂,Ir₂O₄,TaO,Ta₂O₅,Nb₂O₅ 等もしくはこれらの混合物を挙げることができ、特に高いコントラストで紺色に発色するWO₂が好ましい。

本発明の固体電解質層は、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、五酸化ハフニウム、三二酸化イットリウム、二酸化ジルコニウムから選ばれる、高い水和度の誘電体から成り、誘電体に水和された水分子が電気発色層のブロトン供給源となる。

これら酸化物は、非晶質の酸素欠損(非化学

(8)

水和度×を前配範囲とするのは、水和度×が前配下限より小さいときは、低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示、高いコントラストが得られず、一方、×が前配上限を超えると、誘電体組成に欠陥が増大するからである。

尚、誘電体に水和した水は構造水であり、その性質及び水和度×は、誘電体水和物の二次イオンマススペクトル(SIMS)もしくは赤外線スペクトル(IRS)を解析することによつて調べることができる。

本発明の全固体電気発色累子は、前記第1-の透明電極、電気発色層、固体電解質層、第2の透明電極がこの順に密着して積層された構造から成る。この電気発色素子にあつては、電気発色層と固体電解質層の接合性は極めて良好である。

本発明の全固体電気発色案子は、例えば、次のようにして製造される。

先才、ガラス等の透光性基板上に、In₂O₂等を蒸着せしめて、第1の透明電極を形成した後、

この透明電極表面にWO。等を真空蒸着して低気 発色層を得る。

4 1,

本に、この電気発色層上に、電子ビーム加熱 蒸治法によつて、固体電解質層を形成速電圧 4 kV以上、電流密度 1.0 A/m²以上で、例えば 三二酸化イットリウム、オキシ水酸化イットリウム、水酸化イットリウム、二酸化化イットリウム、カキシ水酸化ニオブルコニウム、水酸化ニオブルコニウム、水酸化ニオブ、水酸化ニオブ、水酸化ニオブ、水酸化ニオブ、水酸化ニオン水酸化ニカン水酸化ニカン水酸化カンタル、水酸化タンタル、水酸化タンタル、水酸化タンタル、水酸化タンタル、水酸化タンタル、非化学量論的なY, Zr, Nb, Hf もしくはTaの酸化物に電子ビームを照射して、これを蒸発させることによって行う。

このようにして得られる固体電解質層は酸素 欠損量の大きい非化学量論性の非晶質金属酸化 物水和物である。この酸化物は酸素欠損量が大

ao

以下、本発明の全固体電解質発色案子を実施例および比較例に沿つて詳説する。

実施例もしくは比較例において、電気発色素子の応答速度およびコントラストとの良否は次の判定基準によつて評価した。

応答速度は、陽陰透明電極間に2 Vの電圧を 印加した際に、発色した光学濃度(OD)の増加 (△OD)が0.3 となる時間が0.5 秒以下である ものを良とした。また、コントラストは、この 時、T₀-T/T₀×100(%)〔式中、TはHe-Ne レーザ光(633nm)の着色時の透過率を、T₀は 非着色時の透過率を表わす。〕が30%以上と なるものを良とした。

実施例1~4および比較例1~3

先ず、ガラス基板7枚を用意し、その各々の 片面にIn₂O₃を薄膜状に蒸着して、透明電極を 形成し、しかる後に、これら電極のそれぞれの 上に、WO₃を真空蒸着して、厚さ 0.3 μm の電気 発色層を被着せしめた。

次に、これら電気発色層の上に、第1表に示

きいほと水和量が大きい。

尚、抵抗加熱蒸剤法もしくはスパッタ法によっては、本発明に係る高度に水和した誘電体を 得ることが出来ないことは注目すべきである。

次に、必要に応じて、得られた固体電解質層を10⁻¹~5 Torr の水蒸気雰囲気中で約10分程度フェーリング処理するのが好ましい。

最後に、この固体電解質表面に、第2の透明電極を蒸着によつて形成せしめることによつて 本発明の全固体電気発色素子が得られる。

〔発明の概要〕

以上の説明から明らかな通り、本発明の全固体電気発色素子は、その固体電解質層の誘電体水和物が適正な水和度を有するため、低電圧下であつても単位時間当りのブロトン移動量が大きく、その結果、低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および高いコントラストを有するという効果を奏し、その産業上の価値は極めて大である。

〔発明の実施例〕

12

すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10⁻⁶~10⁻³ Torr)の蒸気雰囲気(共存ガスはアルゴン)中で加速電圧 5 ~8 kV,電流密度 10~4.0 A/cm² の条件下、三二酸化イツトリウムペレントに電子ヒームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μm のそれぞれ水和度の異なる 7 種類の水和三二酸化イツトリウムの誘電体層を形成した。

次に、0.5~3 Torr の水蒸気雰囲気中で、25℃、10分間アニーリングしたのち、 得られた各々の誘電体層上に In₂O₂ を蒸着して透明対向電極を形成せしめ、7 種類の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色衆子について、応答性、コントラストを測定した。

その結果を次表に示す。

-148-

第 2 表

		水和度 (xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
実施例	1	2. 5	0. 1 5	4 4
#	2	2. 1	0. 1 5	4 6
#	3	1. 6	0. 2 0	4 0
,	4	1. 2	0. 2 5	3 6
ø	5	0. 9	0.30	3 0
比較例	1	0. 8	0.50	2 3
#	2	0.4	1. 1 5	7

以上の結果から明らかのように水和三二酸化イットリウムからなる誘電体層の水和度の目安 ェの値が 0.9以上の場合にコントラストが良好 で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得 られることが解つた。

なおxが25以上になる水和三二酸化イットリウムを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

突施例6~9および比較例3~4

6枚のガラス基板上に、実施例1と同様の方

05)

第 3 表

		水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
実施例	j 6	1. 5	0. 2	4 4
p	7	1. 2	0. 2	4 0
ø	8	1. 0	0. 3	3 6
#	9	0. 7	0. 5	3 0
比較例	3	0. 6	0. 7	2 2
#	4	0. 4	1. 4	9

以上の結果から明らかのように水和二酸化ジルコニウムからたる誘電体層の水和度の目安まの値が 0.7以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なおヌが1.5以上になる水和二酸化ジルコニウムを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

実施例10~14 および比較例5~6

7枚のガラス基板上に、実施例1と同様の方法によつて、透明電極、WO.電気発色層をこの

法によつて、透明電極、WO.電気発色層をこの 順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、 第3 表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10⁻⁴ ~10⁻² Torr)の蒸気雰囲気(共存ガスはアルゴ ン)中で加速電圧 6 ~ 8 kV ,電流密度 1.0 ~ 4.0 A/cm² の条件下、二酸化ジルコニウムペレット に電子ピームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μmのそれぞれ水和度の異なる 6 種類の水和二 酸化ジルコニウムの誘電体層(固体電解質層) を形成した。

次に、実施例1と同様の方法によつて、水蒸 気雰囲気中でアニーリング処理した後、誘電体 層上に透明対向電極を形成せしめて、6種類の 全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した結果を次表に示す。

άØ

順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、 第4 表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10⁻⁶ ~10⁻³ Torr)の蒸気雰囲気(共存ガスはアルゴ ン)中で加速電圧 6~8 kV,電流密度 1.0~4.0 A/cm² の条件下、五酸化ニオブペレットに電子 ビームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μmのそれぞれ水和度の異なる 7 種類の水和五酸化ニオブの跨電体層(固体電解質層)を形成した。

次に、実施例1と同様の方法によつて、水蒸 気雰囲気中でのアニーリング処理した後、誘電 体層上に透明対向電極を形成せしめて、7種類 の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色索子について、応答性、コントラストを測定した結果を次袋に示す。

箅

		水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(ダ
奥施例	10	3. 8	0. 1 5	4 0
#	11	3. 3	0. 1 5	4 5
#	12	2.8	0. 2 0	4 1
ø	13	2. 1	0. 2 5	3 4
#	14	1. 2	0.30	3 1
比較例	5	1. 1	0.40	2 2
"	6	0. 6	1. 4 0	6

以上の結果から明らかのように水和五酸化ニ オブからなる誘電体層の水和度の目安ェの値が 1.2以上の場合にコントラストが良好で、かつ 高速応答性に優れた電気発色素子が得られるこ とが解つた。

なおxが38以上になる水和五酸化ニォブを 一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させる ことが困難であつた。

奥施例15~18および比較例7~8

6枚のガラス基板上に、実施例1と同様の方

(19

第

	水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(多)
奥施例15	1. 4	0. 2 0	4 2
# 16	1. 2	0. 2 5	4 0
# 17	1. 0	0.30	3 4
// 18	0. 8	0.50	3 0
比較例 7	0. 7	0.75	2 3
# 8	0. 4	1. 6 5	10

以上の結果から明らかのように水和二酸化ハ フニウムからなる誘電体層の水和度の目安まの 値が0.8以上の場合にコントラストが良好で、 かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られ ることが解つた。

たおxが1.4以上になる水和二酸化ハフニウ ムを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成さ せることが困難であつた。

奥施例19~23および比較例 9~10

7枚のガラス基板上に、実施例1と同様の方 法によつて、透明電極,WO,電気発色層をこの 特開昭60-64326(6)

法によつて、透明電極,WO.電気発色層をこの 順に形成せしめた後、これら组気発色層の上に、 第5次に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10-6 ~ 10⁻¹ Torr) の蒸気雰囲気(共存ガスはアル ゴン)中で加速電圧 5 ~ 8 kV,電流密度 1.0~ 4.0 A/cm² の条件下、二酸化ハフニウムペレット に電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μm のそれぞれ水和度の異なる 6 種類の水和二 酸化ハフニウムの誘電体層(固体電解質層)を 形成した。

次に、実施例1と同様の方法によつて、水蒸 気雰囲気中でアニーリング処理した後、誘電体 層上に透明対向電極を形成せしめて 6 種の全固 体電気発色素子を得た。

これら電気発色衆子について、応答性、コン トラストを測定した結果を次表に示す。

20

願に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、 第6段に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10-6 ~ 10⁻¹ Torr)の蒸気雰囲気(共存ガスはアルゴ ン)中で加速電圧 6 ~ 8 kV,電流密度 1.0 ~ 4.0 A/cm² の条件下、五酸化タンタルペレットに包 子ピームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 mmの それぞれ水和度の異なる 7 種類の水和五酸化タ ンタルの誘覚体層(固体電解質層)を形成した。

次に、実施例1と同様の方法によつて、水蒸 気雰囲気中でのアニーリング処理した後、誘電 体層上に透明対向電極を形成せしめて、 6 種類 の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コッ トラストを測定した結果を次表に示す。

第 6 表

		水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(多)
契施	例 19	4. 0	0.15	4 2
Ħ	20	3. 4	0. 1 5	4 6
•	21	2.8	0.20	4 2
7	22	2. 1	0. 2 5	3 5
f	23	1. 2	0.30	3 0
比 較	6: 14	1. 1	0. 4 5	2 3
•	10	0. 6	1.30	6

以上の結果から明らかのように水和五酸化タンタルからなる酵館体層の水和度の目安xの値が1.2以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なおxが4.0以上になる水和五酸化タンタルを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

4. 図面の簡単な説明

図は全固体電気発色素子の構造の一例を示す

23

•			

概略図である。

1 … 透光性基板、 2 … 第 1 の透明電極、

3 … 電気発色層、 4 … 固体電解質層、

5 …第2の透明電極。

5	
4	
3	
2	
1	

(24)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
FADED TEXT OR DRAWING	
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	-
GRAY SCALE DOCUMENTS .	
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	
□ OTHER:	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.